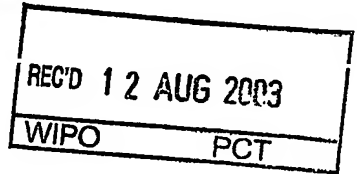


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Rec'd PCT/PTO

17 JUN 2005



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 59 450.3

Anmeldetag: 19. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Lurgi AG, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Hochtemperatur-Kurzzeit-Destillation
von Rückstandsöl

IPC: C 10 G 7/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzierzon

Lurgi AG
Lurgiallee 5
60295 Frankfurt/Main

18.12.2002

Fall-Nr.: 2002 0013

Verfahren zur Hochtemperatur-Kurzzeit-Destillation von Rückstandsöl

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hochtemperatur-Kurzzeit-Destillation eines Rückstandsöls aus der Verarbeitung von Erdöl, natürlichem Bitumen oder Ölsand, wobei man das Rückstandsöl mit körnigem, heißem Koks als Wärmeträger in einem Mischwerk mischt, zu Öldampf, Gas und Koks konvertiert und Gase und Dämpfe aus dem Mischwerk weitgehend getrennt vom körnigen Koks abzieht, Gase und Dämpfe abkühlt und ein Produktöl als Kondensat sowie Gas erzeugt, und dass man aus dem Mischwerk abgezogenen Koks wieder erhitzt und als Wärmeträger in das Mischwerk zurückführt.

Verfahren dieser Art sind in der DE-C-19724074 sowie der DE-A-19959587 beschrieben. Diese Verfahren haben die Eigenschaft, dass das erzeugte Produktöl Schadstoffe wie Schwermetalle (Nickel, Vanadium), Conradson Carbon Rückstand (CCR) sowie Asphaltene im Vergleich zum eingesetzten Rückstandsöl nur noch in stark abgereicherter Konzentration enthält. Dies ist für eine nachfolgende katalytische Konversion der oberhalb von ca. 360 °C siedenden Produktöl-Fraktion in einem Fluidized Catalytic Cracker (FCC) zu Benzin und Gasöl von großem Vorteil. Soll die katalytische Konversion dieser schweren Produktölfraktionen aber in einem Hydrocracker erfolgen, so muss der Katalysator-Schadstoffgehalt wegen dessen höheren Anforderungen weiter reduziert werden.

Erfahrungsgemäß sind die verbleibenden Schadstoffe in der höchstsiedenden Fraktion des Produktöls angereichert. Eine Reduzierung der Schadstoffe kann somit grundsätzlich durch eine nachfolgende Vakuumdestillation des über 360°C siedenden Produktöls erfolgen, bei der ein schadstoffhaltiger Vakuumrückstand (VR) und ein weitgehend schadstofffreies Vakuumgasöl (VGO) gewonnen wird. Nachteilig an dieser Methode ist, dass eine Vakuumdestillation technisch aufwendig und nur bis zu gewissen Siedeschnitttemperaturen zwischen VGO und VR im Bereich von etwa 500 bis 560 °C möglich ist. Hierdurch ergibt sich eine große Menge an schadstoffhaltigem VR, der zwar in der FCC-Anlage, nicht jedoch in einem Hydrocracker konvertiert werden kann.

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zur Hochtemperatur-Kurzzeit-Destillation von Rückstandsölen dahingehend zu verbessern, dass aus dem Produktöl eine möglichst kleine Rückstandsfraction auf technisch einfache Weise gewonnen werden kann, in der die unerwünschten Katalysator-Schadstoffe weitgehend aufkonzentriert sind.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass eine schadstoffreiche Rückstandsfraction des dampfförmigen Produktöls aus dem Mischwerk nach Zumischung von Wasserdampf oder Gas zur Absenkung des Partialdruckes bei Temperaturen unter 450°C in einer Kolonne kondensiert und getrennt von dem restlichen Produktöl abgezogen wird. Anschließend können die nicht kondensierten Produktöldämpfe aus der Kolonne einer Fraktionier-Kolonne zugeführt werden, in der das verbleibende schadstoffarme Produktöl in eine VGO und eine Benzin/Gasöl-Fraktion zerlegt wird.

Die Erfindung macht sich die Tatsache zu nutze, dass das gesamte Produktöl am Austritt des Mischwerkes in dampfförmiger Form vorliegt und durch eine fraktionierende Kondensation in die gewünschten Fraktionen zerlegt werden kann. Zur Reduktion des Anteils an schadstoffreichem VR muss der Siedeschnitt zwischen VGO und VR möglichst hoch im Bereich zwischen 450°C und 650°C eingestellt werden, sodass die abgetrennte VR-Fraktion mehr als 60% des in den Produktöldämpfen noch enthaltenen Conradson Carbon Rückstandes (CCR), mehr als 70% der in den Produktöldämpfen noch enthaltenen Schwermetalle Nickel (Ni) und Vanadium (V) sowie mehr als 80% der in den Produktöldämpfen noch enthaltenen Asphaltene enthält.

Da sich kondensierte Ölfractionen bei Temperaturen über 450°C schnell zersetzen bzw. verkoken würden, wird der Partialdruck der zu trennenden Ölfractionen durch Aufgabe von Wasserdampf oder Gas in die Kolonne herabgesetzt, sodass dort bei unter 450°C ein schweres Kondensat mit einem Siedebeginn über 450°C kondensiert. Die Kondensation des schadstoffarmen VGO (Siedebeginn ca. 360;Siedeende 450 bis 650°C) und der Benzin/Gasöl-Fraktion (Siedebereich C₅ - bis ca. 360°C) kann dann in einer zweiten Kondensationsstufe bei entsprechend niedrigeren Temperaturen erfolgen. Das so gewonnene schadstoffarme VGO kann anschließend in einem Hydrocracker katalytisch zu Benzin und Gasöl konvertiert und das schwere Kondensat entweder in den Mischreaktor zurückgeführt oder anderweitig, z.B. als schweres Heizöl, verwendet werden.

Ausgestaltungsmöglichkeiten des Verfahrens werden mit Hilfe der Zeichnung beispielhaft erläutert. Dabei zeigt

Fig. 1 ein Fließschema des Verfahrens.

In Fig. 1 wird einem Mischreaktor (1) durch die Leitung (3) 500 °C bis 700 °C heißer Wärmeträger-Koks aus dem Sammelbunker (2) zugeführt. Gleichzeitig wird dem Mischreaktor (1) durch Leitung (4) Rückstandsöl mit einer Temperatur von 100 °C bis 400 °C zugeführt. Während des Mischens stellt sich eine Konversionstemperatur des Gemisches von 450 °C bis 600 °C ein. Der Wärmeträger-Koks im Mischreaktor (1) hat üblicherweise eine Korngröße im Bereich von 0,1 bis 4 mm, so dass am Mischeraustritt eine weitgehende Trennung des Kokes von den im Mischwerk gebildeten Gasen und Öldämpfen stattfindet.

Das Mischwerk (1) weist mindestens zwei ineinandergreifende, gleichsinnig rotierende Schnecken auf. Die Schnecken sind in Art eines Schraubenförderers ausgebildet und mit gewendelten Förderschaukeln ausgebildet.

Der heiße, weitgehend ölfreie, körnige Koks verläßt den Mischreaktor (1) am Mischeraustritt mit einer Temperatur von 450 bis 600 °C und fällt durch einen Kanal (7) in einen Nachentgasungsbunker (8), dem im unteren Teil ein Strippgas (9) zugeführt werden kann. Restliche Gase und Dämpfe können aus dem Nachentgasungsbunker (8) durch den Kanal (7) nach oben abziehen. Überschüssiger Koks wird über Leitung (2a) abgezogen, wobei ein Teil des Kokes alternativ auch über die Leitungen (12a) abgezogen werden kann. Der Koks aus Leitung (12) gelangt über eine pneumatische Förderstrecke (10), der über Leitung (5) Verbrennungsluft und über Leitung (6) Brennstoff zugeführt wird, in den Sammelbunker (2). Mit der Förderung durch die pneumatische Förderstrecke (10) nach oben wird gleichzeitig ein Teil des Kokes und/oder des zugeförderten Brennstoffes verbrannt. Der in der pneumatischen Förderstrecke (10) erhitzte Koks gelangt in den Sammelbunker (2), aus dem durch Leitung (11) Abgas entfernt wird. Der Koks im Sammelbunker (2) hat Temperaturen im Bereich von 500 bis 700 °C.

Die gas- und dampfförmigen Produkte des Mischreaktors (1) werden durch die Leitung (13) in einen Zyklon (14) geleitet. Hier findet eine Abtrennung der feinen Koks Partikel statt, welche durch Leitung (15) in den Nachentgasungsbunker (8) geleitet werden.

Die gas und dampfförmigen Produkte werden aus dem Zyklon (14) über Leitung (16) in einer Kolonne (17) gequench und dabei von 450 bis 600 °C auf 350 bis 450 °C abgekühlt.

In den Kopf der Kolonne (17) wird über Leitung (24a) rückgeführtes C₄-Produktgas aus dem Behälter (23) oder Wasserdampf eingeführt. Damit wird der Partialdruck des dampfförmigen

Produktöls soweit gesenkt, dass dort bei 350 - 450 °C ein Schwerölfraction mit einem Siedebeginn zwischen 450 und 650°C kondensiert, in der fast sämtliche Schadstoffe aufkonzentriert sind. Ein Zersetzen oder Verkoken des kondensierten Öls wird damit vermieden. Bei der Kolonne (17) handelt es sich bevorzugt um einen Quenchkühler mit nachgeschaltetem Multiventuriwäscher, bei dem die aus dem Mischreaktor (1) stammenden Gase und Dämpfe im Gleichstromverfahren sehr effizient gekühlt und restlicher Koksstaub mit eigenem Kondensat ausgewaschen wird. Es können aber auch andere Apparate für diesen Zweck verwendet werden.

Zur Reduzierung des Anteils an schadstoffreichem Schweröl wird der Siedeschnitt zwischen VGO und VR auf eine möglichst hohe Temperatur im Bereich von 450 bis 650 °C eingestellt. Dies erfolgt durch die Aufgabe von Gas oder Wasserdampf auf den Kopf der Kolonne (17) über Leitung (24a) und durch die Kühlung der Gase und Dämpfe mittels gekühltem Schweröl-Kondensat aus Leitung (27a). Das Schweröl-Kondensat wird mit einer Temperatur von 350 - 450°C aus dem Sumpf der Kolonne (17) durch Leitung (27) abgezogen, in einem Wärmetauscher (25) auf die erforderliche Temperatur gekühlt und teilweise als Kühl / Waschmedium dem Kopf der Kolonne (17) wieder zugeführt. Der übrige Teil des Schweröl-Kondensates wird über Leitung (27b) als Produkt abgezogen. Das Schweröl-Kondensat aus Leitung (27b) kann anschließend entweder in den Mischreaktor (1) zurückgeführt oder anderweitig, z.B. als schweres Heizöl, verwendet werden.

Aus dem unteren Teil der Kolonne (17) wird das nicht kondensierte Gas-/Öldampfgemisch über Leitung (18) abgezogen. Nach einer weiteren Ausbildung der Erfindung kann es in eine Fraktionier-Kolonne (19) geleitet werden. Dort wird das verbleibende Produktöl in schadstoffarmes VGO und eine schadstofffreie Benzin-/Gasöl-Fraktion getrennt. Das VGO mit einem Siedeende von 450 - 650°C wird über Leitung (21) aus dem Boden der Fraktionier-Kolonne (19) abgezogen. Das so gewonnene VGO kann anschließend in einem nicht dargestellten Hydrocracker katalytisch zu Benzin und Gasöl konvertiert werden. Aus dem Kopf der Fraktionier-Kolonne (19) wird das verbleibende Gas-/Öldampfgemisch über Leitung (20) im Kondensator (22) gekühlt und im Behälter (23) in eine Benzin-/Gasöl-Fraktion mit einem Siedebereich von z.B. C₅ - 360°C und ein C₄-Gas getrennt. Die Benzin-/Gasöl-Fraktion wird über Leitung (26) abgezogen und teilweise über Leitung (26b) zum Kopf der Fraktionier-Kolonne (19) zurückgeführt. Das restliche Benzin-/Gasöl-Gemisch wird über Leitung (26a) als Produkt abgeführt.

Das nicht kondensierte C₄-Gas wird aus dem Behälter (23) über Leitung (24) nach oben abgeführt und teils über Leitung (24a) in die Kolonne (17) zurückgeführt teils als Produkt über Leitung (24b) abgezogen.

Beispiel

Dem Mischreaktor (1) werden durch Leitung (4) 100 t/h Rückstandsöl mit einer Temperatur von 300°C zugeführt. Aus dem Mischreaktor (1) werden 75 t/h Gas/Öldampf-Gemisch mit 550°C durch Leitung (13) in einen Zyklon (14) zur Entstaubung geleitet. Die verbleibenden 25 t/h Koks werden durch Leitung (7) gemeinsam mit dem Wärmeträger-Koks in den Nachentgasungsbunker (8) geleitet.

Das Gas/Öldampf-Gemisch wird aus dem Zyklon (14) über Leitung (16) in eine Kolonne (17) geleitet, dort mit Gas verdünnt und von 550°C auf 425°C gekühlt. Hierzu werden der Kolonne (17) 43 t/h C₄-Gas aus Leitung (24a) und 55 t/h gekühltes Schweröl-Kondensat aus Leitung (27a) mit einer Temperatur von 380 °C zugeführt.

Aus dem Boden der Kolonne (17) werden 65 t/h Schweröl-Kondensat mit einem Siedebeginn von 600°C über Leitung (27) abgezogen und in einem Wärmetauscher (25) von 425 °C auf 380 °C gekühlt. Anschließend werden 55 t/h gekühltes Schweröl-Kondensat über Leitung (27a) dem Kopf der Kolonne (17) wieder zugeführt und 10 t/h über Leitung (27b) als Produkt abgezogen.

Aus dem unteren Teil der Kolonne (17) werden 108 t/h nicht kondensiertes Gas/Öldampf-Gemisch über Leitung (18) in eine Fraktionier-Kolonne (19) geleitet. Aus dem Boden der Fraktionier-Kolonne (19) werden 40 t/h schadstoffarmes VGO mit einer Temperatur von 350°C über Leitung (21) abgezogen. Die verbleibenden 68 t/h Gas/Öldampf-Gemisch werden aus dem Kopf der Fraktionier-Kolonne (19) über Leitung (20) abgezogen, in einem Kondensator (22) auf 43°C gekühlt, in den Behälter (23) geleitet und dort in eine flüssige Benzin/Gasöl Fraktion mit einem Siedebereich von C₅ – 360°C und ein C₄-Gas getrennt. Über Leitung (24) werden 53 t/h C₄-Gas abgezogen und davon 43 t/h über Leitung (24a) in den Kopf der Kolonne (17) zurückgeführt. Die verbleibenden 10 t/h C₄-Gas werden über Leitung (24b) als Produkt abgezogen. Aus dem Behälter (23) werden weiterhin 15 t/h Benzin/Gasöl Gemisch über Leitung (26a) als Produkt abgezogen.

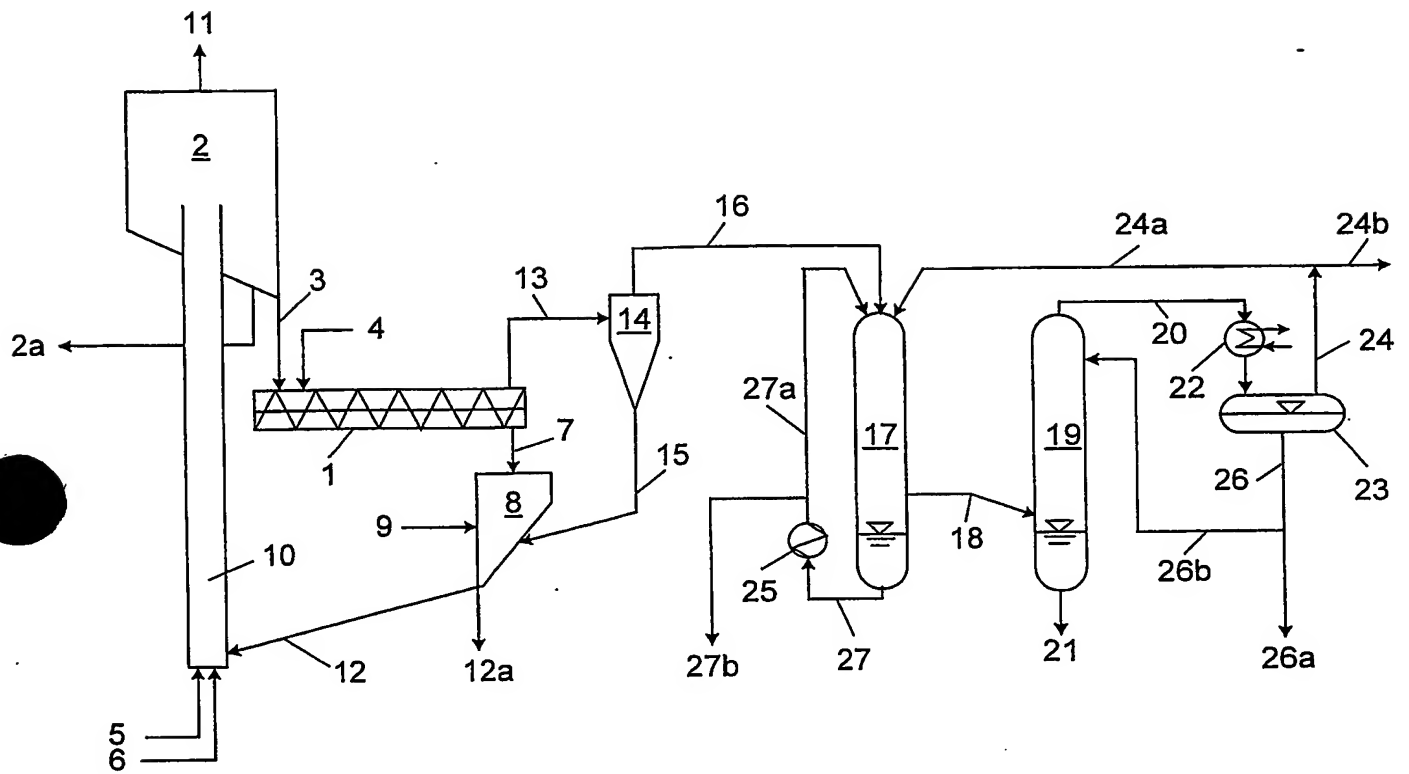
Bei einer einstufigen Kondensation nach dem Stand der Technik, würden statt 10 t/h Schweröl-Kondensat mit einem Siedebeginn von 600°C, 50 t/h Rückstand mit einem Siedebeginn von 360°C gewonnen. Aus diesem Rückstand sind selbst mit einer aufwendigen Vakuum-Destillation nur 20 t/h schadstoffarmes VGO mit einem Siedebereich von 360 – 510°C gewinnbar. Nach dieser Erfindung können jedoch auf technisch einfachere Weise 40 t/h schadstoffarmes VGO mit einem Siedebereich von 360 – 600°, d.h. die doppelte Menge, gewonnen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hochtemperatur-Kurzzeit-Destillation eines Rückstandöls aus der Verarbeitung von Erdöl, natürlichem Bitumen oder Ölsand, wobei man das Rückstandöl mit körnigem, heißem Koks als Wärmeträger in einem Mischwerk (1) mischt, zu Öldampf, Gas und Koks konvertiert und Gase und Dämpfe aus dem Mischwerk (1) weitgehend getrennt vom körnigen Koks abzieht, Gase und Dämpfe abkühlt und ein Produktöl als Kondensat sowie Gas erzeugt, und dass man aus dem Mischwerk (1) abgezogenen Koks wieder erhitzt und als Wärmeträger in das Mischwerk (1) zurückführt, dadurch gekennzeichnet, dass das verdampfte Produktöl in einer Kolonne (17) unter Zusatz von Gas oder Wasserdampf zur Absenkung des Partialdruckes bei Temperaturen unter 450°C teilweise kondensiert wird, aus dieser Kolonne (17) eine schwer siedende Fraktion abgezogen und die nicht kondensierten Gase und Öldämpfe abgeleitet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht kondensierten Gase und Öldämpfe aus der Kolonne (17) einer zweiten Fraktionier-Kolonne (19) zugeführt werden, in der das in der ersten Kolonne (17) nicht kondensierte Produktöl in schadstoffarmes Vakuum-Gasöl sowie in eine Benzin/Gasöl-Fraktion zerlegt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass selbsterzeugtes rückgeführtes Produktgas in die Kolonne (17) als Gas eingeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Partialdruck des Produktöls in der Kolonne (17) soweit abgesenkt wird, dass bei Temperaturen unter 450°C eine schwer siedende Fraktion mit einem Siedebeginn zwischen 450 und 650°C kondensiert und getrennt von den übrigen Produktölfractionen abgezogen werden kann.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die abgetrennte schwer siedende Fraktion mehr als 60% des in den Produktöldämpfen noch enthaltenen Conradson Carbon Rückstandes (CCR), mehr als 70% der in den Produktöldämpfen noch enthaltenen Schwermetalle Nickel (Ni) und Vanadium (V) sowie mehr als 80% der in den Produktöldämpfen noch enthaltenen Asphaltene enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Einleitung in die Kolonne (17) das Gas/Öldampfgemisch aus dem Mischwerk (1) in einem Zyklon (14) entstaubt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolonne (17) als Quenchkühler mit nachgeschaltetem Multiventuriwäscher ausgebildet ist, in welchem die aus dem Mischer stammenden Gase und Dämpfe gekühlt und restlicher Koksstaub ausgewaschen wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Kolonne (17) abgetrennte schwer siedende Fraktion in das Mischwerk (1) zurückgeführt wird.

Fig. 1



Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Hochtemperatur-Kurzzeit-Destillation von Rückstandsölen wird dahingehend verbessert, dass von dem Gas/Öldampf-Gemisch aus dem Mischwerk (1) eine kleine Rückstandsfraktion auf technisch einfache Weise gewonnen wird, in der die unerwünschten Katalysator-Schadstoffe (CCR, Ni, V, Asphaltene) weitgehend aufkonzentriert sind. Hierzu wird das in einem Mischreaktor (1) erzeugte Gas/Öldampf-Gemisch in einer Kolonne (17) soweit mit Gas oder Wasserdampf verdünnt, dass bei unter 450 °C eine schwer siedende schadstoffhaltige Fraktion mit einem Siedebeginn über 450°C kondensiert und abgezogen wird in der die Schadstoffe weitgehend aufkonzentriert sind. Nach einer weiteren Verbesserung wird das nicht kondensierte Produktöl aus Kolonne (17) einer Fraktionier-Kolonne (19) zugeführt, in der es in eine schadstoffarme Vakuum Gasöl sowie in eine Benzin/Gasöl-Fraktion zerlegt wird.

(Figur 1)